



TITLE:

ニトロ基によるアルキル基の活性に関する研究(第1報)

AUTHOR(S):

小田, 良平; 鶴田, 禎二

CITATION:

小田, 良平 ...[et al]. ニトロ基によるアルキル基の活性に関する研究(第1報). 化学研究所講演集 1946, 15: 25-26

ISSUE DATE:

1946-11-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73791>

RIGHT:

した。塩化物は三つとも大体類し両者の中間にあり特長として60%迄殆んど影響なくそれ以上で急に抑制する。上の試料中には発火を促進するものは見出されなかった。

23. ニトロ基によるアルキル基の活性に関する研究 (第1報)

小 田 良 平, 鶴 田 禎 二

o-, p-Nitrotoluol に Alkali が作用する時, o- の場合は Anthranil 酸並に Amin を, p- の場合は Stilben 系化合物を手へる事は周知の通りである。この両者の相異点に關し反應機構説明の代表的なものとして Porai-Koshitz 及 Lock の説があるが o-, p- を通じ普遍的とは見做し難い。私達の研究方向も自然この残された問題に向かつて来る。

(1) p- の場合にも Aminocarbonsäure や Amin は得られないだらうか?

(2) Amin の生成に對蹙的な酸化生成物は得られぬか? この際, Mono-nitro- の代りに Dinitro- を用ひたならばある偏移を起さぬか?

以上の二点に着目して行つた実験結果を次に示す。

(1) o-Nitrotoluol 25g と 70% KOH 水溶液 38.5g と 200°~210°C にて反應させる。生成物として Anthranil 酸 2g, o-Toluidin 2g, Azoxytoluol 0.5g を得た。(2) p-Nitrotoluol 30g を o- の場合と同様に反應せしめると大部分 (20g) は赤褐色樹脂狀物となるが極く少量の p-Toluidin の生成を認めた。後者は Acetyl 化物 (0.2g [F. 1440]) として確認した。(3) 2,4-Dinitrotoluol 14g を常法により反應せしめると (この際 NH₃ ガスの發生顯著), 樹脂狀物 6.2g の他に p-Nitro-o-toluidin [F. 108°] (Toluidid [F. 149°]) 0.1g, 羧酸 0.3g を得た。(4) 2,6-Dinitrotoluol 20g より (反應中 NH₃ ガスは 2,4- の時より顯著に發生), 樹

脂状物 13g の他に *o*'-Nitro-*o*-toluidin [F. 88°] (Toluidid [F. 159°]) 0.1g, 蟻酸少量, 及び極く少量の蓚酸を得た。以上の実験結果を總括すると次の通りになる。

- (1) *p*-Nitrotolual の場合にも少量から *o*- と同じく Amin を生成する。
- (2) Dinitro 化合物の場合にも, Monoamin のみ確認出来た。こゝで 2,4-Dinitro よりは蓚酸が, 2,6- よりは蟻酸が反應生成物として夫々見出される事は反應中 NH_3 の発生が 2,6- の場合の方に顯著なる事実と対照し Alkali の酸化還元作用の一例として興味深い事柄であらう。

〔以 上〕

24. 低温タールより高級揮発油の製造

舟 阪 渡, 横 川 親 雄

戰時中高性能航空燃料の多量生産が要求せられ、種々の方法が研究せられたのであるが、吾々の所では低温タールを原料として高級揮発油の製造を試みたのである。低温タールより内燃機関用燃料を得るのに最も重要なことは、低温タール中に含まれてゐる多量の酸性油分の中性油化の問題である。この事は從來高圧水素添加分解の研究に依り専らその解決が試みられ、或程度の成功を見てゐるのであるが、資材其他の関係より更に簡単な方法——例へば、常圧接触分解の様な方法——が要求せられるに到つたのである。吾々は先づ日産液体燃料株式会社より寄贈された低温タール粗揮発油及び粗中油を試料として、常圧に於ける活性白土及黄土に依る接触分解を試みたのであるが、反應溫度 600~700°C に於ては目的を達することが出来なかつたのである。次に英國燃料研究所の H. E. Newall に依り成功を報じられてゐる常圧水素添加分解の方法を採用し、Mo 系触媒以外の活性触媒を探索して、 μ -Göthit 及び其れを含むと考へられる黄土触媒を得、更にこの場合の反應條件を決定したのである。この実験の結果はフェノールを試料とした研究として先きに